

# Die Hemmwirkung von Spuren Mengen $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall

Von

**Alfons Krause**

mitbearbeitet von *E. Nowakowski*

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Eingegangen am 19. September 1962)

In einer Lösung von basischem Magnesiumcarbonat rufen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen eine Hemmung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls hervor, was besonders deutlich in Gegenwart der in diesem System sonst aktiven  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu erkennen war.

Die Hemmungswirkung von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in Redox-Systemen ist wenig bekannt<sup>1</sup>. Eher ist das Gegenteil der Fall, da normalerweise die genannten Ionen mit zu den aktivsten gehören, die in einer wäßrigen Lösung, selbst in Spuren ohne jeglichen Zusatz, eine beträchtliche  $\text{H}_2\text{O}_2$ -zersetzende Wirkung aufweisen. Allerdings sind nach Ansicht der Verf. weniger die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen als vielmehr die infolge Hydrolyse des Ferrisalzes auftretenden basischen Salze mit ihren OH-Wirkgruppen dafür verantwortlich zu machen<sup>2</sup>, an denen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung als Akzeptorkatalyse ausgelöst wird<sup>3</sup>. Drängt man die Hydrolyse durch Ansäuern zurück, so sinkt die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -zersetzende Wirkung ganz bedeutend. Noch stärker ist die Aktivität der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, wenn deren wäßrige Lösung  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen enthält. Hier handelt es sich um die synergetische und superadditive Wirkung der beiden Elemente, wodurch die Aktivierungsenergie eines solchen Systems erniedrigt und der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall entschieden vorangetrieben wird<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. *A. Krause* und *W. Wolski*, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **26**, 3 (1952).

<sup>2</sup> *A. Krause*, Bull. Soc. amis Sci. de Poznań, **B 12**, 3 (1953).

<sup>3</sup> *A. Krause*, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 229 (1961).

<sup>4</sup> Vgl. *A. Krause* in *G. M. Schwabs* Handb. Katalyse, Bd. III (Biokatalyse), Wien 1941.

Der hemmende Einfluß der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen wurde auch im homogenen System, und zwar in einer wäßrigen Lösung von basischem Magnesiumcarbonat, beobachtet, die für andere Ionen, wie z. B.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  ein geeignetes Medium ist, in welchem die letzteren einen sehr beachtlichen Aktivitätsgrad erlangen können<sup>5</sup>. Unerwartet war daher das gegenteilige Verhalten der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in diesem Milieu, wovon in der vorliegenden Abhandlung die Rede ist.

#### Beschreibung der Versuche

Das für die nachstehenden Versuche benötigte basische Magnesiumcarbonat fällten wir durch Zusammenbringen von  $\text{MgSO}_4$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen im Mol-Verhältnis 1:1,1. Nach 15 Min. langem Kochen wurde der feinkristalline Niederschlag sorgfältig ausgewaschen, bei  $70^\circ$  getrocknet und nach dem Pulvern durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,125 mm) gesiebt. In diesem Zustand hatte das Pulver die Zusammensetzung  $3 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Durch längeres Kochen des letzteren (im Überschuß) in destill. Wasser erhält man dessen gesättigte Lösung (wobei offenbleibt, ob es sich tatsächlich um ein Löslichkeitsgleichgewicht handelt, wegen der Flüchtigkeit der Kohlensäure), die in 100 ccm bei Raumtemp. 0,0102 g der genannten Verbindung enthält. Für jeden Versuch wurden 100 ccm einer solchen Lösung mit 1 ccm  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - und (oder) 1 ccm  $\text{CuSO}_4$ -Lösung einer bestimmten Konzentration und des weiteren mit 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (0,6proz.) bei  $37^\circ$  angesetzt. Die Versuchslösungen hatten demnach ein gleiches pH = 8 und gleiches Volumen; sie waren mit basischem Mg-Carbonat halb gesättigt. Im folgenden wird die Bezeichnung bas. Mg-carbonat-Lösung aus praktischen Gründen verwendet, wobei allerdings auf die genaue Angabe ihres Hydrolysegrades und ihrer ionischen Zusammensetzung verzichtet wurde, da dies für die nachstehenden Versuche von untergeordneter Bedeutung ist. Das zuvor genannte Reaktionsgemisch ist nach einmaligem gründlichem Umschwenken ohne Konvektion bis zum Abschluß der Messungen im Wasserthermostaten bei  $37^\circ$  ruhig stehenzulassen. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man 10 ccm-Proben, um die jeweils vorhandene  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration manganometrisch zu ermitteln.

#### Ergebnisse

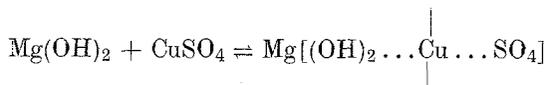
Wie aus der (verkürzten) Tab. 1 ersichtlich, verursachen wäßrige Lösungen von  $\text{Fe}^{3+}$ - oder  $\text{Cu}^{2+}$ -Spuren eine deutliche Zersetzung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung, die unter Beteiligung von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  noch stärker hervortritt. Die synergetische Wirkung der beiden Elemente ist so stark, daß sie noch bei  $10^{-7}$  g  $\text{Fe}^{3+}$  in einer Verdünnung von 1:2 Milliarden zu erkennen ist. Die Sachlage ist eine andere, wenn sich die beiden Ionen in der bas. Mg-Carbonat-Lösung befinden. Während die letztere zweifellos zu einer Aktivitätssteigerung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen beiträgt, ist dies bei den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen nicht der Fall. Im Gegenteil, es kann sogar durch ihre

<sup>5</sup> A. Krause und Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. (im Druck); Z. physik. Chem. (im Druck).

Tabelle 1.  $H_2O_2$ -Zerfall bei  $37^\circ$  in einer Lösung von bas. Magnesiumcarbonat (*Mgl*) bei Zusatz von  $Cu^{2+}$  und  $Fe^{3+}$ .Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1 n- $KMnO_4$  (in ccm) für je 10 ccm Reaktionslösung an.

Zeit in Min.	<i>Mgl</i>	<i>Mgl</i> + $10^{-3}$ g $Cu^{2+}$	$10^{-3}$ g $Cu^{2+}$ allein	<i>Mgl</i> + $10^{-3}$ g $Fe^{3+}$	$10^{-3}$ g $Fe^{3+}$ allein	<i>Mgl</i> + $10^{-3}$ g $Cu^{2+}$ + $10^{-3}$ g $Fe^{3+}$	$10^{-3}$ g $Cu^{2+}$ + $10^{-3}$ g $Fe^{3+}$ allein	<i>Mgl</i> + $10^{-3}$ g $Cu^{2+}$ + $10^{-7}$ $Fe^{3+}$	$10^{-3}$ g $Cu^{2+}$ + $10^{-7}$ $Fe^{3+}$ allein	Blind- probe
0	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
180	16,1	12,9	14,6	14,8	13,2	8,4	6,0	14,3	11,8	17,3
360	15,2	8,9	11,2	12,6	10,9	3,6	2,6	10,0	8,1	17,0
$K \cdot 10^3$ im Mittel	0,5	1,8	1,2	1,0	1,5	4,3	5,6	1,4	2,2	0,1

Anwesenheit eine Depression des  $H_2O_2$ -Zerfalls hervorgerufen werden, der in Gegenwart von  $10^{-3}$  g  $Cu^{2+}$ -Ionen allein stärker ist als in Gemeinschaft mit  $10^{-7}$  g  $Fe^{3+}$ . Nur bei der höheren Konzentration von je  $10^{-3}$  g zeigen anscheinend die beiden Ionen zusammen eine Verstärkerwirkung, die jedoch nicht echt ist, da eine rein wäßrige Lösung von  $Cu^{2+} + Fe^{3+}$  gleicher Konzentration die  $H_2O_2$ -Lösung trotz alledem wirksamer zersetzt. Man vergleiche hierzu die Geschwindigkeitskonstanten  $K$ , die für eine Reaktion 1. Ordnung berechnet wurden und gute Übereinstimmung zeigten. Zwecks Erklärung der in diesem System obwaltenden Verhältnisse ist in erster Linie zu berücksichtigen, daß mit einer gesättigten bzw. halbgesättigten bas. Mg-Carbonat-Lösung von  $pH = 8$  gearbeitet wurde, so daß die anwesende  $Mg(OH)_2$ -Base leicht zu einer Verolung neigt, von der auch die hydrolysierenden  $Cu^{2+}$ - und  $Fe^{3+}$ -Salzlösungen betroffen werden. Gewiß dürfte zunächst eine ungesättigte und daher energiereiche Cu-Komplexverbindung auftreten, die im Besitz von Donatorradikalen mit quasifreien Elektronen ist, an welchen die  $H_2O_2$ -Zersetzung als Akzeptorkatalyse in Gestalt einer Reaktionskette ausgelöst werden kann<sup>6</sup>:



Die Komplexverbindung dürfte noch komplizierter werden, wenn in dieselbe Cu und Fe zugleich eingebaut werden. Diese Umsetzungen finden jedoch nur vorübergehend statt, da nach kurzer Zeit die mit  $Cu^{2+}$ - oder  $Fe^{3+}$ -Ionen bei deren größeren Konzentrationen ( $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  g) versetzte bas. Mg-carbonat-Lösung sich zu verfärben beginnt, so daß das vorliegende System im Grunde ein mikroheterogenes ist. Die gelblichen

<sup>6</sup> Vgl. A. Krause und E. Kukulka, Mh. Chem. **93**, 955 (1962).

kolloiden Lösungen verdanken ihr Entstehen dem Umstand, daß in dem alkalischen Milieu [pH = 8]  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  auftritt, das bei der immerhin erhöhten Temperatur von  $37^\circ$  in Kupferoxyd übergeht, welches im Beisein von  $\text{H}_2\text{O}_2$  leicht kolloides Kupferperoxyd bildet, das als wirksame Zwischenverbindung im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall zu betrachten ist<sup>4</sup>. Was das Eisen anbetrifft, so entsteht die betr. Peroxydverbindung viel schwerer<sup>4</sup>, dann aber überhaupt nicht, wenn die Hydrolyse bei schnell fortschreitender Verolung zu gelben goethitähnlichen Produkten führt, die keine freien OH-Wirkgruppen mehr enthalten, womit der inaktive Zustand von  $\text{Fe}^{3+}$  in der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltigen Lösung seine Erklärung findet. In einer früheren Untersuchung<sup>7</sup> haben wir übrigens feststellen können, daß mit fortschreitender Hydrolyse der Ferrisalzlösung ihre katalytische Aktivität im Laufe der Zeit zunächst zunimmt, um nach Überschreitung eines Maximums deutlich abzusinken. Es ist nun durchaus möglich, daß die hochverolten inaktiven Eisenverbindungen auch in ihrer Eigenschaft als Kolloide zu einer wenigstens teilweisen Inaktivierung der betr. Kupferverbindung beitragen.

<sup>7</sup> A. Krause, Bull. Soc. amis Sci. de Poznań **B 13**, 252 (1956).